

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075053

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

---

(51)Int.Cl.

H01B 1/24

C08F 8/42

H01B 1/20

H01B 1/22

H01B 5/16

---

(21)Application number : 2000-258373

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 29.08.2000

(72)Inventor : MANABE TAKAO  
TSUNEMI HIDENARI

---

(54) CONDUCTIVE ROLLER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control a hardness of an elastic layer and provide a conductive roller whose brittleness of the elastic layer is improved.

SOLUTION: The conductive roller is provided with as essential components an isobutylene-based polymer having in the molecule at least one hydrosilanizable alkenyl group, a compound having at least two hydrosilyl groups in the molecule, a hydrosilanization catalyst and carbon black, and is obtained by hardening around a metallic shaft a composition containing two or more kinds of compounds having at least two hydrosilyl groups in the molecule.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-75053  
(P2002-75053A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 B	1/24	H 0 1 B	1/24 Z 4 J 1 0 0
C 0 8 F	8/42	C 0 8 F	8/42 5 G 3 0 1
H 0 1 B	1/20	H 0 1 B	1/20 Z 5 G 3 0 7
	1/22		1/22 Z
	5/16		5/16
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-258373(P2000-258373)

(22) 出願日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 眞鍋 貴雄

滋賀県滋賀郡志賀町小野水明1-9-12

(72) 発明者 常深 秀成

兵庫県神戸市垂水区星が丘1丁目1-12-305

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ローラ

(57) 【要約】

【課題】 分子中少なくとも1個のアルケニル基を有するイソプチレン系重合体を主成分とする付加型導電性組成物から得られる導電性ローラの弾性層の硬度、および弾性層の脆さに問題があった。

【解決手段】 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するイソプチレン系重合体、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物、ヒドロシリル化触媒、カーボンブラックを必須成分とし、かつ、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物を2種以上含有させてなる組成物を、金属製シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ローラを用いることにより、上記目的を達成するに至った。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)～(D)を必須成分とし、かつ、(B)成分を2種以上用いることを特徴とする導電性組成物を、金属製シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ローラ。

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するイソブチレン系重合体

(B) 分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 導電性付与物質。

【請求項2】 (A)成分の重合体中、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が、該重合体の末端に存在する、請求項1に記載の導電性ローラ。

【請求項3】 (A)成分のイソブチレン系重合体の数平均分子量が、1000～50000である、請求項1または2に記載の導電性ローラ。

【請求項4】 (A)成分中の、イソブチレンに由来する繰り返し単位の総量が50重量%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性ローラ。

【請求項5】 (B)成分の化合物が、平均して1分子中に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンである、請求項1～4のいずれか1項に記載の導電性ローラ。

【請求項6】 (B)成分が、平均して1分子中に5個以上のヒドロシリル基を有する化合物、および、平均して1分子中に2～4個のヒドロシリル基を有する化合物である、請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性ローラ。

【請求項7】 (D)成分の導電性付与物質が、カーボンブラックである、請求項1～6のいずれか1項に記載の導電性ローラ。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性ローラであって、JIS6301A法による硬度(JISA)が30°以下であることを特徴とする導電性ローラ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性ローラに関する。さらに詳しくは、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するイソブチレン系重合体、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物、ヒドロシリル化触媒、導電性付与物質を必須成分とし、かつ、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物を2種以上含有させてなる組成物を、金属製シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ローラに関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルケニル基含有イソブチレン系重合体、ヒドロシリル基を含有する化合物、ヒドロシリル化

触媒、および、カーボンブラックからなる導電性組成物を用いて弾性層が設けられる導電性ローラはすでに特許公開され公知である。これら導電性ゴムローラにおいては、弾性層の低硬度化が重要であり、硬度を調整するための技術が必要となってきた。また、イソブチレン系重合体を主成分とする導電性組成物から得られる導電性ローラのゴム弾性層は脆く、強度が必ずしも十分ではなかった。

## 【0003】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる実状を鑑みてなされたものであり、弾性層の硬度をコントロールでき、かつ、弾性層の脆さが改善された導電性ローラを提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ね、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するイソブチレン系重合体、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物、ヒドロシリル化触媒、および導電性付与物質といった成分からなる導電性組成物において、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物を2種以上併用することで、得られる導電性ローラのゴム弾性層の低硬度化、および、弾性層の脆さの改善が可能となることを見出し、本発明をなすに至った。

## 【0005】すなわち、本発明は、

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するイソブチレン系重合体

(B) 分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物

30 (C) ヒドロシリル化触媒

(D) 導電性付与物質

からなり、かつ、(B)成分を2種以上含有する導電性組成物を金属製シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ローラを提供する。

【0006】(A)成分は、好ましくは、その重合体中、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が該重合体の末端に存在し、また、好ましくは、成分中のイソブチレン系重合体の数平均分子量が1000～50000であり、さらに、また、好ましくは、成分中のイソブチレンに由来する繰り返し単位の総量が50重量%以上である。

【0007】(B)成分は、好ましくは、平均して1分子中に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンであり、また、好ましくは、平均して1分子中に5個以上のヒドロシリル基を有する化合物の少なくとも1種と平均して1分子中に2～4個のヒドロシリル基を有する化合物の少なくとも1種を含有する。

【0008】また、(D)成分の導電性付与物質は、カーボンブラックが好ましい。

【0009】さらに、また、上記の導電性組成物を金属製シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ローラは、JIS6301A法による硬度(JIS A)が30°以下であることが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いる(A)成分は、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するイソブチレン系重合体である。ここでイソブチレン系重合体とは、重合体の骨格をなす単量体単位が主としてイソブチレン単位からなるものを意味する。この場合、単量体のすべてがイソブチレン単位から形成されていても良く、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体の好ましくは50% (重量%、以下同様) 未満さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下の範囲で含有していても良い。但し、これら重合体骨格において、耐湿性、耐候性、耐熱性の観点から、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない、該アルケニル基を除く主鎖を構成する繰り返し単位が飽和炭化水素から構成されることが特に好ましい。また、本発明中(A)成分として用いるイソブチレン系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソブレン、1, 13-テトラデカジエン、1, 9-デカジエン、1, 5-ヘキサジエンのようなポリエン化合物のごとき重合後2重結合が残るような単位単量体を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有させても良い。

【0011】このようなイソブチレン系重合体の主鎖骨格をなす共重合成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 $\beta$ -ピネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0012】また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に限定されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニ

ル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロベニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基、メタクリル基等が挙げられる。本発明における(A)成分は、上記ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を重合体末端に導入されていることが望ましい。このようにアルケニル基が重合体末端にあるときは、最終的に形成される硬化物の有効網目鎖量が多くなり、高強度のゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

10 【0013】前記イソブチレン系重合体の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は1000~50000程度であるのが好ましく、特に2000~30000程度の液状物、流動性を有するものが取り扱いやすさ等の観点から好ましい。

【0014】本発明の(A)成分の製造方法としては、例えば、共有結合性C1基を有するイソブチレン系重合体にアルケニル基を導入する方法が挙げられる。共有結合性C1基を有するイソブチレン系重合体にアルケニル基を導入する方法に特に制限はないが、例えば、アルケニルフェニルエーテル類とポリマーのC1基との間でフリーデルクラフツ反応を行う方法、アリルトリメチルシラン等とポリマーのC1基とをルイス酸存在下で置換反応させる方法、および種々のフェノール類とポリマーのC1基とのフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した後にさらに前記のアルケニル基導入方法を行う方法などが挙げられる。

【0015】次に、ポリマーの重合中にアルケニル基を導入する方法について説明する。

30 【0016】ポリマーの重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えば、開始剤、連鎖移動剤、触媒の存在下で、イソブチレンを含むカチオン重合性モノマーをカチオン重合させる反応系にアリルトリメチルシランを添加して、アリル末端を有するイソブチレン系重合体を製造する方法がある。

【0017】ここで、例えば、開始剤兼連鎖移動剤としては、ハロゲン原子および芳香環炭素に結合している炭素原子を有する化合物または第3級炭素原子に結合しているハロゲン原子を有する化合物を使用することができる。触媒としてはルイス酸を使用することができる。

40 【0018】同様に、1, 9-デカジエンのような非共役ジエン類もしくはp-ヘキセニルオキシスチレンのようなアルケニルオキシスチレン類を重合反応系に添加する方法も可能である。

【0019】ここで、カチオン重合触媒として用いられ得るルイス酸としては、一般式MX'<sup>n</sup> (Mは金属原子、X'はハロゲン原子) で表される化合物(例えば、BCl<sub>3</sub>、Et<sub>3</sub>AlCl、Et<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>4</sub>、VCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、およびBF<sub>3</sub>など)が挙げられるが、これらに限定されない。これらのルイス酸のうち、BCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>4</sub>、BF<sub>3</sub>な

どが好ましく、更に好ましくは、 $\text{TiCl}_4$ である。ルイス酸の使用量は開始剤兼連鎖移動剤のモル数に対し0.1～10倍が好ましく、更に好ましくは2～5倍である。

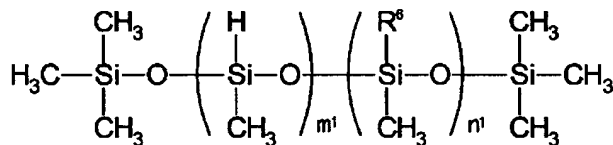
【0020】本発明の(B)成分であるヒドロシリル基を有する化合物としては、分子内に2個以上のヒドロシリル基を含有する任意の化合物が使用可能である。ここで、「ヒドロシリル基」とは、一般式： $\text{H}_n\text{R}_{(3-n)}\text{Si}-$ で表される(ただしRは任意の一価の基である)シリル基であって、当該ケイ素原子に結合した水素原子を有する基をいう。本明細書中においては、においては、便\*

\* 宜上、同一ケイ素原子(Si)に水素原子(H)が2個結合している場合は、ヒドロシリル基2個と計算する。

【0021】(B)成分の化合物の好ましい例としては、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンが挙げられる。ポリオルガノハイドロジェンシロキサンとは、ケイ素原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するシロキサン化合物をいう。シロキサン化合物は、例えば、鎖状もしくは環状であり得、具体的には例えば、以下の式で示される。

【0022】

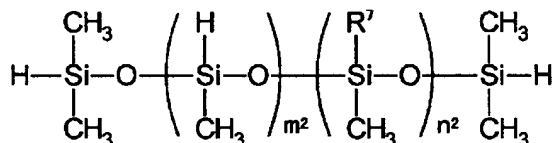
【化1】



( $2 \leq m^1$ であり、 $0 \leq n^1$ であり、 $2 \leq m^1 + n^1 \leq 50$ であり、 $\text{R}^6$ は、炭素数2～20の、アルケニル基、アルキニル基を除く、炭化水素であり、また $\text{R}^6$ は、必要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。)

【0023】

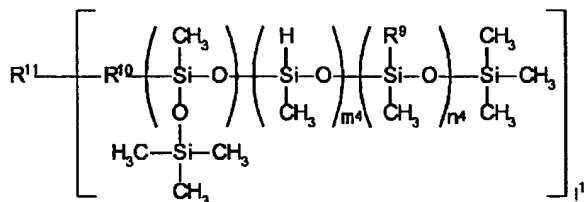
【化2】



( $0 \leq m^2$ であり、 $0 \leq n^2$ であり、 $0 \leq m^2 + n^2 \leq 50$ であり、 $\text{R}^7$ は、炭素数2～20の、アルケニル基、アルキニル基を除く、炭化水素であり、また $\text{R}^7$ は、必要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。)

【0024】

【化3】



(ここで、 $1 \leq m^4$ であり、 $0 \leq n^4$ であり、 $1 \leq m^4 + n^4 \leq 50$ であり、 $\text{R}^8$ は、炭素数2～20の炭化水素であり、また $\text{R}^8$ は、必要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。 $2 \leq l^1$ であり、 $\text{R}^{10}$ は、2価の有機

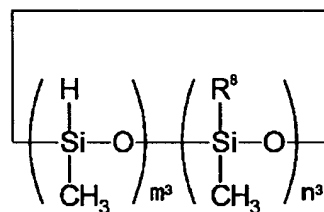
※

20

30

※

★



( $2 \leq m^3 \leq 19$ であり、 $0 \leq n^3 \leq 18$ であり、 $3 \leq m^3 + n^3 \leq 20$ であり、 $\text{R}^8$ は、炭素数2～20の炭化水素であり、また $\text{R}^8$ は、必要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。)で示される鎖状、環状のものや、これらのユニットを2個以上有する

あるいは、シロキサン化合物は、シロキサンユニットを2個以上有してもよく、具体的に例えば、以下の式で示される。

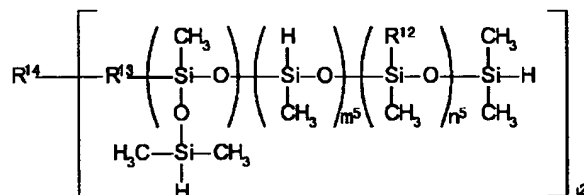
【0025】

【化4】

40★基であるか、または、 $\text{R}^{10}$ は存在しなくてもよい。 $\text{R}^{11}$ は、2～4価の有機基である。)

【0026】

【化5】

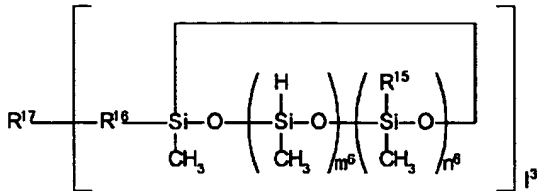


( $0 \leq m^5$ であり、 $0 \leq n^5$ であり、 $0 \leq m^5 + n^5 \leq 50$ であり、 $\text{R}^{12}$ は、炭素数2～20の炭化水素であり、ま

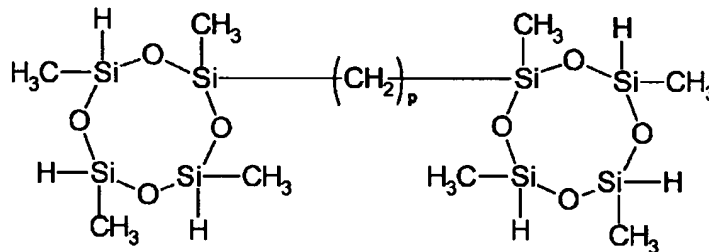
た $R^{12}$ は、必要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。 $2 \leq 1^2$ であり、 $R^{13}$ は、2価の有機基であるか、または、 $R^{13}$ は存在しなくてもよい。 $R^{14}$ は、2～4価の有機基である。）

【0027】

【化6】



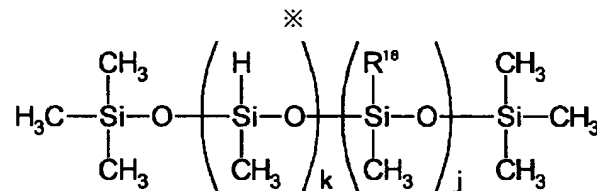
( $1 \leq m^6$ であり、 $0 \leq n^6$ であり、 $3 \leq m^6 + n^6 \leq 50$ であり、 $R^{15}$ は、炭素数2～20の炭化水素であり、また $R^{15}$ は、必要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。 $2 \leq 1^3$ であり、 $R^{16}$ は、2価の有機基である \*



(ここで、 $p$ は、6～12の整数である。)

【0030】

※【化8】



( $2 < k < 10$ であり、 $0 < j < 5$ であり、 $R^{16}$ は、炭素数8以上の炭化水素基である。)

(B)成分の使用量は、(A)成分のアルケニル基の総モル数に対して、(B)成分のケイ素原子結合水素原子の総モル数が0.8～5.0当量となるように使用することが好ましい。上記(A)成分のアルケニル基総量に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が少なすぎる場合、架橋が不十分になりやすい。また、多すぎる場合には、硬化後にケイ素原子結合水素原子が残存しやすく、その水素原子の影響により物性が大きく変化しやすい。特にこの影響を抑制したい場合には、(B)成分の量を1.0～2.0当量とすることが好ましい。

【0031】ここで、上記一般式の置換基について説明する。

【0032】炭化水素とは、特にことわりのない場合、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基を表す。

【0033】アルキル基としては、好ましくは炭素数1

\*か、または、 $R^{16}$ は存在しなくてもよい。 $R^{17}$ は、2～4価の有機基である。)

(B)成分は、(A)成分、(C)成分、および(D)成分との相溶性、あるいは系中における分散安定性がよいものが好ましい。特に系全体の粘度が低い場合には、

(B)成分の上記各成分との相溶性が低いと、相分離が起こりやすく、硬化不良を引き起こしやすい。このために、相分離を防ぐために、分散助剤として、微粉末シリカ等の粒径の小さいフィラーを配合してもよい。

10 【0028】(A)成分、(C)成分、または(D)成分との相溶性、あるいは分散安定性が比較的良好な

(B)成分としては、具体的には例えば、以下の化合物が挙げられる。

【0029】

【化7】

～30、より好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数1～10の、例えばメチル、エチル、プロピル等が挙げられる。

【0034】アルケニル基としては、好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、さらに好ましくは炭素数2～10の、例えば、ビニル、アリル等が挙げられる。

40 【0035】アルキニル基としては、好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、さらに好ましくは炭素数2～10の、例えば、エチニル、プロパルギル等が挙げられる。

【0036】アリール基としては、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、さらに好ましくは炭素数6～10の、例えば、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。

【0037】アラルキル基としては、好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、さらに好ましくは炭素数7～10の、例えば、ベンジル、フェネチ

ル等が挙げられる。

【0038】シクロアルキル基としては、好ましくは炭素数3～10、より好ましくは炭素数3～8の、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

【0039】アルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数1～10の、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等が挙げられる。

【0040】2価の有機基としては、例えば、O、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～3の、例えば、メチレン、エチレン等が挙げられる。

【0041】2～4価の有機基としては、例えば、上記2価の有機基に加えて、N、Cが挙げられる。

【0042】本発明における(B)成分は、2種以上を併用することで、導電性ローラの硬度をコントロールでき、さらに、脆さを改善でき、良好な導電性ローラの提供が可能となる。ここで、(B)成分は、平均して1分子中に5個以上のヒドロシリル基を有する化合物の1種以上と平均して1分子中に2～4個のヒドロシリル基を有する化合物の1種以上とを併用することが好ましい。

(B)成分においては、分子中のヒドロシリル基の数が少なくなるほど(好ましくは2～4個のヒドロシリル基を有する)、架橋密度が小さくなり、得られる硬化物の脆さ、伸び特性を改善することができるが、同時にタック性の増大を招き、問題となるおそれがある。タック性の増大を招かないために、用いるヒドロシリル基含有化合物の少なくとも1種は、分子内に5個以上のヒドロシリル基を有することが好ましい。

【0043】(C)成分のヒドロシリル化触媒としては、特に制限はなく、任意のヒドロシリル化触媒が使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、またはカーボンブラック等の担体に固体白金を担持させた触媒；白金-ビニルシロキサン錯体{例えば、 $Pt_2(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_m]_n$ }；白金-ホスフィン錯体{例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ }；白金-ホスファイト錯体{例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ }、(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)}、 $Pt(acac)_2$ 、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにLamoureuxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒も挙げられる。

【0044】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $Rh/Al_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以

上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $Pt(acac)_2$ 等が好ましい。

【0045】(C)成分の触媒の量とは、特に制限されないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-8} \sim 10^{-1} mol$ の範囲が好ましい。より好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-2} mol$ の範囲である。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので多すぎない方がよい。

【0046】(D)成分は、本発明の導電性ローラに導電性を付与するための成分である。(D)成分の導電性付与物質としては、カーボンブラック、金属酸化物、金属微粉末等が挙げられる。また、第4級アンモニウム塩、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基などを有する有機化合物やポリマーも、導電性付与物質となり得る。さらには、エーテルエステルイミド、エーテルイミド重合体、エチレンオキサイド-エビハロヒドリン共重合体、メトキシポリエチレングリコールアクリレートなどで代表される導電性ユニットを有する化合物やポリマーなど、場合によっては帯電防止剤に分類される化合物も、導電性付与物質となり得る。

【0047】ここで、用いる導電性付与物質の種類あるいは添加量によっては、ヒドロシリル化反応を阻害する場合もあるため、導電性付与物質のヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しなければならない。なお、(D)成分は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0048】上記カーボンブラックの例としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、オイルブラックなどが挙げられる。これらカーボンブラックの種類、粒径等に制限はなく、導電性ローラの所望の性能等に応じて適宜選択される。

【0049】(D)成分の添加量は、導電性ローラに必要とされる導電性に応じて、任意に選択することができる。好ましくは、(A)成分の重合体100重量部に対し0.1～200重量部であり、1～100重量部がより好ましい。添加量が少なすぎると、得られる導電性材料の導電性にバラツキが出やすくなる。他方、添加量が多くなりすぎると組成物の流動性が低下しやすく、加工性が低下しやすい。

【0050】また、本発明の導電性ローラには、粘度や硬度を調整する目的で軟化剤、可塑剤を添加してもよい。軟化剤、可塑剤の使用量は(A)成分100重量部に対して、150重量部以下が好ましい。それ以上の添加量になると、ブリード等の問題を生じる可能性がある。

【0051】また、本発明の導電性ローラの弾性層を形



成する組成物には貯蔵安定性を改良する目的で、貯蔵安定性改良剤を使用することができる。この貯蔵安定性改良剤としては、本発明の(B)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤であり、所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過氧化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、エチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0052】また、本発明の導電性ローラの弾性層を形成する組成物には、各種充填剤、接着性付与剤などの各種機能性付与剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤、溶剤、シリコン化合物を適宜添加してよい。前記接着性付与剤としては、各種シランカップリング剤が例示される。特にエポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤は、硬化性に及ぼす影響も小さく、接着性の発現にも効果が大きく使いやすい。但し、使用できるシランカップリング剤としては、これらに限定されるものではない。

【0053】本発明における導電性ローラの製造方法は、特に限定されず、従来公知の各種ローラの成形方法を用いることができる。例えば、中心にSUS製の金属製シャフトを設置した金型に、導電性組成物を押出成形、プレス成形、射出成形、反応射出成形(RIM)、液状射出成形(LIM)、注型成形などの各種成形法により成形し、適切な温度および時間で加熱硬化させてシャフトのまわりに導電性弾性層を成形する。ここ\*

\*で、本発明における導電性ローラの製造方法としては、弾性層を形成するための導電性組成物が液状であることから、生産性、加工性の点で液状射出成形が好ましい。この場合、導電性組成物は、半硬化させた後に、別途後硬化させるプロセスを設けて完全硬化させてもよい。さらに必要に応じて、前記導電性弾性層の外側に単数または複数の層を設けてもよい。例えば、前記導電性弾性層の上から、表面層形成用樹脂をスプレー塗布、ロールコート塗布、またはディップ塗布することにより、所定の厚みに塗布し、所定の温度で乾燥および硬化させるなどして表面層を設けることができる。

【0054】本発明においては、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。特に、熱硬化させる温度は、80℃~200℃の範囲内が好ましい。

【0055】また、本発明において、ローラ硬度は、JIS K6301A法に準拠して測定する。具体的には、本発明による導電性ローラについて、測定器としてA型硬度試験機を用いて測定する。ここで、本発明における導電性ローラの硬度は、トナーストレスの軽減等のため、JIS A硬度が30°以下、さらには25°以下が好ましい。

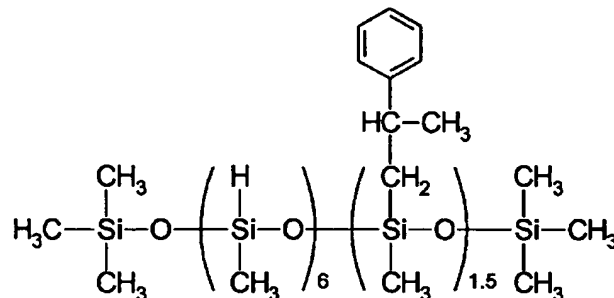
【0056】

【実施例】以下の実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0057】(実施例1)(A)成分として、アリル基末端ポリイソブチレンEP400A(鐘淵化学工業製)300gに対して、可塑剤PAO5006(出光石油化学製)150g、(D)成分としてカーボンブラック(三菱化学製 #3030B)30g、および酸化防止剤としてMARK AO-50(旭電化製)3gを混合し、ロールにて3回混練した。次いで、この混合物に(B)成分として下記に構造を示す化合物B1を4g(含有するヒドロシリル基が(A)成分のアリル基に対して0.5モル当量)

【0058】

【化9】

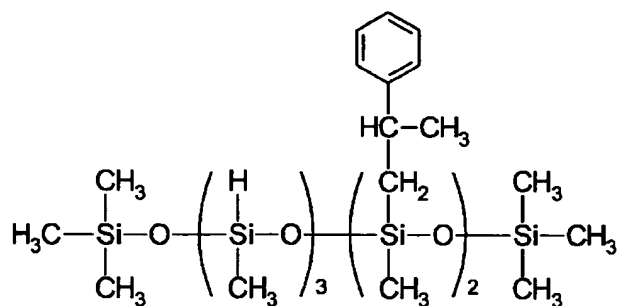


および、下記に構造を示す化合物B2を2.2g(含有するヒドロシリル基が(A)成分のアリル基に対して1.

5モル当量)混合した。

【0059】

【化10】



更に、(C)成分として、ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒(17.9×10<sup>-3</sup>mmol/μl、キシレン溶液)を170μL、そして貯蔵安定性改良剤として、1-エチニル-1-シクロヘキサノールを0.9g秤取り、均一混合した。この組成物について、50℃に加温したのち、真空攪拌脱泡装置にて5時間脱泡した。この導電性組成物をローラ成形用金型に射出圧1MPaで注入し、直径8mmのSUS製のシャフトの周りに厚さ3mm、長さ230mmの導電性ゴム層を設けた導電性ローラを作成した。得られたローラについて、温度23℃、湿度65%の条件で、JIS K6301A法によるローラ硬度(JISA)を測定した。結果を表1に示した。

【0060】(実施例2)実施例1記載の処方で得られる導電性組成物をテフロンシートを敷いたアルミの金型枠に充填した後、150℃、30分間加熱の条件でプレス成形し、2mm厚の評価用のシート状硬化物を得た。得られたシート状硬化物を2(1/3)号用型枠で打ち抜き、温度23℃、湿度65±5%の恒温恒湿条件下、引張り速度200mm/min、チャック間距離20mmで島津オートグラフAG-2000Aを用いて、\*

\*破断強度および最大伸びを評価した。結果を表1に示す。

【0061】(実施例3)実施例1記載の処方について、(B)成分として、化合物B1を8g(含有するヒドロシリル基が(A)成分のアリル基に対して1.0モル当量)、化合物B2を15g(含有するヒドロシリル基が(A)成分のアリル基に対して1.0モル当量)配合し、あとは同様に導電性ローラを作成し、評価を行った。配合表及び結果を表1に示す。

【0062】(実施例4)実施例3にて用いた導電性組成物を用いて、実施例2記載の方法にて、シート状硬化物を作成し、同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0063】(比較例1)実施例1記載の処方について、(B)成分として、化合物B1のみを16g(含有するヒドロシリル基が(A)成分のアリル基に対して2.0モル当量)配合し、あとは同様に導電性ローラを作成し、評価を行った。配合表及び結果を表1に示す。

【0064】(比較例2)比較例1にて用いた導電性組成物を用いて、実施例2記載の方法にて、シート状硬化物を作成し、同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

			実施例1、2	実施例3、4	比較例1、2
(A)成分	EP400A	g	300	300	300
(B)成分	化合物B1	g	4	8	16
	化合物B2	g	22	15	
(C)成分	Pt触媒錯体	μL	170	170	170
(D)成分	#3030B	g	30	30	30
可塑剤	PAO-5006	g	150	150	150
貯蔵安定性改良剤	1-エチニル-1-シクロヘキサノール	g	0.9	0.9	0.9
酸化防止剤	MARK AO-50	g	3	3	3
評価	ローラ硬度	°	11	13	16
	破断強度	kgf/cm <sup>2</sup>	6.9	7.6	5.5
	最大伸び	%	330	310	180

【0066】

【発明の効果】本発明により、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する化合物を2種以上用いることで、導

電性ローラの弾性層の硬度を下げることができ、かつ、脆さを改善することが可能となった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AA04Q AA05Q AA06P AA07Q  
AA08Q AA09Q AA16Q AA20Q  
AB02Q AB03Q AB07Q AE02Q  
AE03Q AE04Q AL08Q AP16Q  
AP17Q AR10Q AS02R AS03R  
AS11R BA03Q BA04Q BA75H  
BA75Q BA77Q BA81H CA04  
CA05 DA01 HA53 HA61 JA45  
5G301 DA18 DA42 DD08 DD10  
5G307 HA01 HB01 HC02

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-122076

(43)Date of publication of application : 25.04.2003

---

(51)Int.Cl.

G03G 15/00  
C08K 3/00  
C08K 5/09  
C08L 35/00  
C08L 71/00  
C08L 83/05  
F16C 13/00  
G03G 15/02  
G03G 15/08  
G03G 15/16  
G03G 15/20  
G03G 21/10

---

(21)Application number : 2001-312742

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 10.10.2001

(72)Inventor : MANABE TAKAO  
KAMITE JUN  
TSUNEMI HIDENARI

---

(54) CONDUCTIVE ROLLER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive roller for which the odors generated in manufacturing of it can be effectively decreased.

SOLUTION: The conductive roller is manufactured by using a composition consisting of an oxyalkylene-base polymer having at least one hydrosilylation reactable alkenyl group in the molecule, a compound having at least two hydrosilyl groups in the molecule, a hydrosilylating catalyst, a conductivity imparting agent and a compound having at least one acid anhydride unit in the molecule.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-122076  
(P2003-122076A)

(43) 公開日 平成15年4月25日 (2003. 4. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 G 15/00	5 5 0	G 0 3 G 15/00	5 5 0 2 H 0 3 3
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	2 H 0 7 1
5/09		5/09	2 H 0 7 7
C 0 8 L 35/00		C 0 8 L 35/00	2 H 1 3 4
71/00		71/00	A 2 H 2 0 0
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-312742(P2001-312742)

(22) 出願日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 眞鍋 貴雄

滋賀県滋賀郡志賀町小野水明1-9-12

(72) 発明者 上手 純

滋賀県大津市比叡辻1-25-1

(72) 発明者 常深 秀成

兵庫県神戸市垂水区星が丘1丁目1-12-305

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ローラ

(57) 【要約】

【課題】 オキシアルキレン系重合体を主成分とするヒドロシリル化付加型硬化性組成物に導電性付与剤を添加し、これを導電性シャフトの周りに硬化させて得られる導電性ゴム弾性層の外側に被覆層を形成する際に使用される溶剤が、導電性ゴム弾性層に含浸されて乾燥後も微量が残存し、この溶剤、あるいは、この溶剤が乾燥の際の加熱等により何らかの化学的変化を起して発生される物質による臭気が問題になることがあった。

【解決手段】 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシアルキレン系重合体、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、ヒドロシリル化触媒、導電性付与剤、分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有する化合物からなる組成物を用いて、導電性ローラを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分（A）～（E）を必須成分として構成される組成物を導電性シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ゴム弾性層を形成してなる導電性ローラ。

（A）分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシアルキレン系重合体

（B）分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物

（C）ヒドロシリル化触媒

（D）導電性付与剤

（E）分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有する化合物

【請求項2】 （A）成分の重合体中、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が分子末端に含有されてなる請求項1に記載の導電性ローラ。

【請求項3】 （A）成分の重合体の数平均分子量が1000～50000の範囲内である請求項1または2に記載の導電性ローラ。

【請求項4】 （A）成分が、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシプロピレン系重合体である請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性ローラ。

【請求項5】 （B）成分の分子中にヒドロシリル基を有する化合物が、平均して1分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンである請求項1～4のいずれか1項に記載の導電性ローラ。

【請求項6】 （D）成分の導電性付与剤がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性ローラ。

【請求項7】 （E）成分の数平均分子量が2000以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の導電性ローラ。

【請求項8】 （E）成分が、無水マレイン酸-イソブチレン系共重合体および／または無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性ローラ。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載の導電性ローラの該導電性ゴム弾性層の外側に単層または複層の被覆層が形成されることを特徴とする導電性ローラ。

【請求項10】 被覆層を構成する樹脂組成物が、ウレタン樹脂組成物であることを特徴とする請求項9記載の導電性ローラ。

【請求項11】 導電性ゴム弾性層の上から、被覆層を構成する樹脂組成物の溶液を塗布し、70～200℃の温度で乾燥させることにより、厚さ1～100μmの被覆層を形成して得られることを特徴とする請求項9また

は10記載の導電性ローラ。

【請求項12】 被覆層を構成する樹脂組成物の溶液の溶剤が、N，N-ジメチルホルムアミドおよび／またはN，N-ジメチルアセトアミドを合計10重量%以上含有するものであることを特徴とする請求項11に記載の導電性ローラ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性ローラに関する。さらに詳しくは、例えば、レーザービームプリンター、ファクシミリ、これらを複合したOA機器などの、電子写真方式を採用した画像記録装置に組み込まれる帯電ローラ、現像ローラ、転写ローラ、中間転写ドラム、給紙ローラ、クリーニングローラ、定着用の加圧ローラなどの導電性ローラに関する。

【0002】

【従来の技術】オキシアルキレン系重合体を主成分とするヒドロシリル化付加型硬化性組成物に導電性付与剤を添加し、これを導電性シャフトの周りに硬化させて得られる導電性ゴム弾性層を形成してなる導電性ローラおよび、該導電性ゴム弾性層の外側に単層または複層の被覆層が形成されてなる導電性ローラはすでに公知である

（特開平7-300564号公報、特開平9-96944号公報、特開平9-292754号公報、特開2000-119507号公報等）。前記導電性ゴム弾性層の外側に形成される被覆層は、種々の樹脂組成物をディッピング、スプレー等の塗布方法を用いて形成されるが、この被覆層を設ける際に使用される溶剤が、導電性ゴム弾性層に含浸されて乾燥後も微量が残存し、この溶剤、あるいは、この溶剤が乾燥の際の加熱等により何らかの化学的変化を起して発生される物質による臭気が問題になることがあった。具体的に、例えば、被覆層の構成成分として好ましく用いられるウレタン樹脂組成物においては、N，N-ジメチルホルムアミド、あるいはN，N-ジメチルアセトアミドが好適な溶剤として用いられるが、特にこの溶剤を用いた場合、乾燥後の臭気が問題になることがしばしばあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる実状を鑑みてなされたものであり、導電性ローラ製造の際に発生する臭気を効果的に低減できる導電性ローラを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシアルキレン系重合体、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、ヒドロシリル化触媒、導電性付与剤、および分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有する化合物を必須成分とする組成物を導電

性シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ゴム弾性層を有する導電性ローラを製造することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明をなすに至った。

【0005】すなわち、本発明は、(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシアルキレン系重合体、(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) 導電性付与剤、(E) 分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有する化合物を必須成分とする組成物を導電性シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ゴム弾性層を形成してなる導電性ローラに関するものである。

【0006】前記(A)成分の重合体としては、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が分子末端に含有されてなるものが好ましく、(A)成分の重合体の数平均分子量は1000~50000の範囲内であることが好ましく、(A)成分としては、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシプロピレン系重合体が好ましい。

【0007】前記(B)成分の分子中にヒドロシリル基を有する化合物としては、平均して1分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましい。

【0008】前記(D)成分の導電性付与剤としては、カーボンブラックが好適に用いられる。前記(E)成分の分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有する化合物としては、数平均分子量が2000以上であることが好ましく、無水マレイン酸-イソブチレン系共重合体および/または無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体を好適に用いることができる。

【0009】本発明において製造される導電性ローラにおいては、該導電性ゴム弾性層の外側に単層または複層の被覆層を設けてもよく、被覆層を構成する樹脂組成物としては、ウレタン樹脂系組成物を好適に用いることができる。前記被覆層は、導電性ゴム弾性層の上から、被覆層を構成する樹脂組成物の溶液を塗布することにより設けることができる。塗布された樹脂組成物溶液を乾燥する際の温度は70~200℃であることが好ましい。また、乾燥後に得られた被覆層の厚みは1~100μmであることが好ましい。また、被覆層を構成する樹脂組成物の溶液の溶剤が、N,N-ジメチルホルムアミドおよび/またはN,N-ジメチルアセトアミドを合計10重量%以上含有するものであることが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いる(A)成分は、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシアルキレン系重合体である。

【0011】ここで、アルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基と

しては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロベニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基、メタクリル基等が挙げられる。(A)成分のオキシアルキレン系重合体のアルケニル基の数は、硬化剤である(B)成分とヒドロシリル化反応するために少なくとも1個必要であるが、良好なゴム弾性を得る観点からは、直鎖状分子の場合は、分子の両末端に2個のアルケニル基を有し、分岐のある分子の場合は、分子末端に2個以上のアルケニル基を有することが好ましい。本発明における(A)成分は、上記ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が重合体末端に導入されていることが望ましい。このようにアルケニル基が重合体末端にあるときは、低硬度、高強度のゴム弾性層を有するローラが得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0012】ここで、重合体中にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシド基等の官能基を有する有機重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることによりアルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入する方法が挙げられるが、これに限定されるわけではない。また、上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸プロマイド等のC<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物等やアリルクロロホルメート(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OCOC l)、アリルプロモホルメート(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OCOB r)等のC<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルプロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0013】本発明におけるオキシアルキレン系重合体とは、主鎖を構成する単位のうち30%以上、好ましくは50%以上がオキシアルキレン単位からなる重合体であり、オキシアルキレン単位以外に含有される単位としては、重合体製造時の出発物質として使用される、活性水素を2個以上有する化合物、たとえば、エチレングリコール、ビスフェノール系化合物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等からの単位が挙げられる。本発明においては、入手性の点などから、特に、オキシプロピレン系重合体が好ましい重合体として挙げられる。なお、オキシプロピレン系重合体の場合には、エチレンオキシド、ブチレンオキシド等から



なる単位との共重合体（グラフト重合体も含む）であってもよい。

【0014】上記のような（A）成分のオキシアルキレン系重合体の分子量としては、反応性および低硬化化のバランスをよくする観点から、数平均分子量（ $M_n$ ）で1000～50000、さらには5000～30000であることが好ましい。数平均分子量が1000未満の場合、この硬化性組成物を硬化させた場合に十分な機械的特性（ゴム硬度、伸び率）等が得られにくくなる。一方、数平均分子量があまり大きくなりすぎると、分子中に含まれるアルケニル基1個あたりの分子量が大きくなり、立体障害で反応性が落ちたりするため、硬化が不充分になることが多く、また、粘度が高くなりすぎて加工性が悪くなる傾向にある。本発明における数平均分子量は、通常、移動相としてクロロホルムを用いたポリスチレンゲルカラムによるGPC測定により、ポリスチ

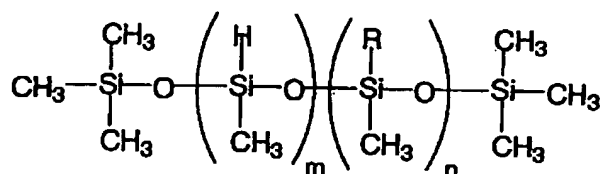
レン換算値として得ることができる。

【0015】本発明における（B）成分は、硬化剤として使用されるものであり、分子内に2個以上のヒドロシリル基を含有するものであれば、制限はない。ここで、ヒドロシリル基とはSi-H結合を有する基を表わすが、本発明においては、同一ケイ素原子（Si）に水素原子（H）が2個結合している場合は、ヒドロシリル基2個と計算する。

【0016】（B）成分としては、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましいものの一つとして挙げられる。ここで言うポリオルガノハイドロジェンシロキサンとは、ケイ素原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するシロキサン化合物を指す。その構造について具体的に示すと、

【0017】

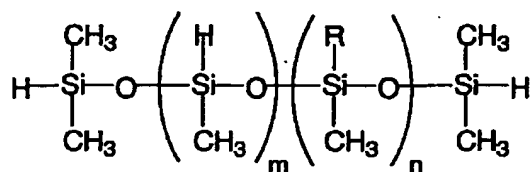
【化1】



（ $2 < m+n \leq 50$ 、 $2 < m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。）

【0018】

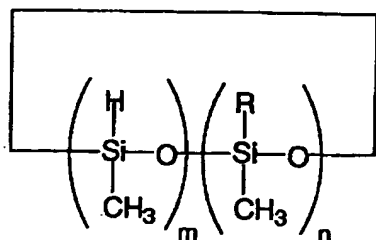
【化2】



（ $0 < m+n \leq 50$ 、 $0 < m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。）

【0019】

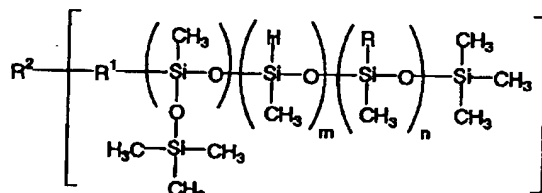
【化3】



（ $3 \leq m+n \leq 20$ 、 $2 < m \leq 19$ 、 $0 \leq n < 18$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。）などで示される鎖状、環状のものや、これらのユニットを2個以上有する

【0020】

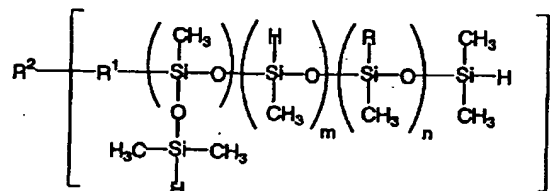
【化4】



（ $1 \leq m+n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。2 ≤ 1、 $R^2$ は2～4価の有機基であり、 $R^1$ は2価の有機基。ただし、 $R^1$ は $R^2$ の構造によってはなくてもよい。）

【0021】

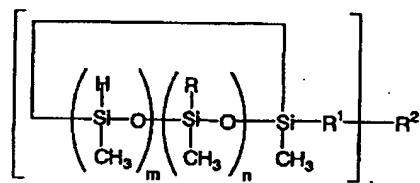
【化5】



( $0 \leq m+n \leq 50$ ,  $0 \leq m$ ,  $0 \leq n$ , Rとしては主鎖の炭素数が2~20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。 $2 \leq l$ ,  $R^2$ は2~4価の有機基であり、 $R^1$ は2価の有機基。ただし、 $R^1$ は $R^2$ の構造によつてはなくてもよい。)

【0022】

【化6】



( $3 \leq m+n \leq 50$ ,  $1 \leq m$ ,  $0 \leq n$ , Rとしては主鎖の炭素数が2~20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。 $2 \leq l$ ,  $R^2$ は2~4価の有機基で

あり、 $R^1$ は2価の有機基。ただし、 $R^1$ は $R^2$ の構造によつてはなくてもよい。)などで示されるものが挙げられる。

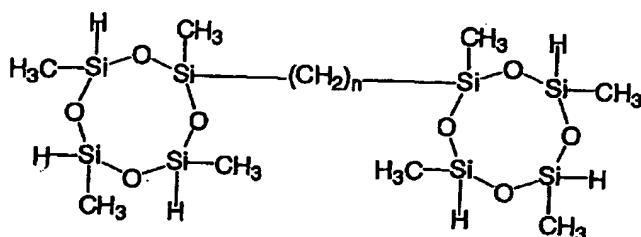
【0023】またこれら(B)成分の使用にあたっては、(A)成分や(C)成分、(D)成分、(E)成分との相溶性、あるいは系中における分散安定性がよいものが好ましい。特に系全体の粘度が低い場合には、

(B)成分として上記各成分との相溶性の低いものを使用すると、相分離が起こり硬化不良を引き起こすことがある。

【0024】(A)成分、(C)成分、(D)成分、および(E)成分との相溶性、あるいは分散安定性が比較的良好なものとして具体的に示すと、

【0025】

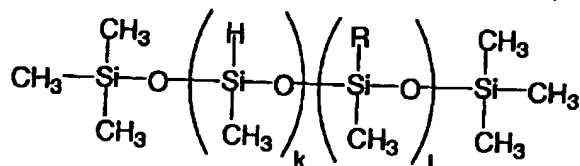
【化7】



(nは6~12)

【0026】

【化8】



( $2 < k < 30$ ,  $0 < l < 10$ , Rは炭素数8以上の炭化水素基)などが挙げられる。

【0027】また、本発明における(B)成分の使用量としては、(A)成分のアルケニル基の総量に対して、

(B)成分のヒドロシリル基が0.8~5.0当量となるように使用することが好ましい。上記(A)成分のアルケニル基総量に対して(B)成分のヒドロシリル基が0.8当量に満たない場合、架橋が不十分となることがある。また、5.0当量を越える場合には、硬化後に残留するヒドロシリル基の影響により物性が大きく変化することが問題となる。特にこの影響を抑制したい場合には0.9~2.0当量となるように(B)成分を用いる

ことが好ましい。

【0028】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体{例えば、 $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_m$ ；白金-ホスフィン錯体{例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ ；白金-ホスファイト錯体{例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBU})_3]_4$ }(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェ

ニル基を表し、 $n$ 、 $m$ は整数を表す)、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコーラ触媒も挙げられる。

【0029】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用するよりもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等が好ましい。

【0030】(C)成分の触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので $10^{-1}$ mol以上用いない方がよい。

【0031】本発明における(D)成分である導電性付与剤とは、本発明の組成物または本発明の組成物を用いて製造されるローラに導電性を付与する成分である。

(D)成分の導電性付与剤としては、カーボンブラック、金属酸化物、金属微粉末、アルカリ金属塩、第4級アンモニウム塩、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基などを有する有機化合物もしくはポリマー、エーテルエステルイミド、もしくはエーテルイミドポリマー、エチレンオキサイド-エピハロヒドリンコポリマー、メトキシポリエチレングリコールアクリレートなどで代表される導電性ユニットを有する化合物、または、ポリエチレングリコール誘導体等の高分子化合物の帯電防止剤などの化合物などが挙げられる。

【0032】上記カーボンブラックの例としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、オイルブラックなどが挙げられる。これらカーボンブラックの種類、粒径等に制限はない。

【0033】ここで、導電性付与剤の種類および添加量によっては、ヒドロシリル化反応を阻害する場合があるため、ヒドロシリル化反応に対する影響が少ない導電性付与剤を用いることが好ましい。(D)成分の添加量は、所望の導電特性(ローラ抵抗)に応じて調整して添加され、(A)成分の重合体100重量部に対し、1~100重量部、さらには5~50重量部用いることが好ましい。添加量が少なすぎると、得られる導電付与能が不十分であり、また、添加量が多すぎると粘度の上昇が

大きく作業性が悪くなる恐れがある。ここで、本発明におけるローラ抵抗とは、ローラを金属プレートに水平に当てて、ローラの導電性シャフトの両端部の各々に500gの荷重を金属プレート方向に加え、シャフトと金属プレート間に直流電圧10~100ボルトを印加して測定される電気抵抗値をいう。

【0034】本発明の(E)成分である分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を有する化合物は、本発明により製造される導電性ローラの被覆層を形成する際にしばしば発生する臭気を低減するための成分である。前述のとおり、被覆層を形成する際に使用した溶剤起因による考えられる臭気が問題になることがあり、具体的に、例えば、被覆層の主成分として好ましく用いられるウレタン樹脂の好適な溶剤として用いられるN,N-ジメチルホルムアミドを使用した場合、乾燥後の臭気が問題になることがしばしばあった。この臭気の原因としては、詳細は明らかではないが、乾燥後も微量に残留している溶剤、あるいは溶剤が熱などの影響により分解あるいは還元されて生成するアミン系化合物によるものと考えられる。本発明においては、前記アミン化合物等を酸無水物が効果的に補足するものと考えられる。

【0035】本発明の(E)成分としては、分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有していれば特に制限はなく、通常の有機化合物、あるいは、重合体を使用することができる。本発明においては、無水マレイン酸、無水マレイン酸-イソブチレン系共重合体、無水マレイン酸-スチレン系共重合体、無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ポリアジピン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、エチレングリコールビストリメリテートが例示される。特に、液状でハンドリングしやすく、また、マトリクス樹脂である(A)成分との相溶性が良い点から、無水マレイン酸-イソブチレン系共重合体、無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体を好適に用いることができる。(E)成分の分子量は2000以上であることが好ましい。(E)成分の添加量は、

(A)成分100重量部に対して、0.01~50重量部が好ましく、0.1~20重量部がさらに好ましい。添加量が少なすぎると十分な効果が得られなくなる恐れがある。また、添加量が多すぎると、一部の開環した酸無水物部位が硬化時における発泡等の原因となる恐れがある。

【0036】本発明においては、(E)成分を添加することで、導電性ローラの(A)~(E)成分から形成される導電性ゴム弾性層の被覆層を形成する際に発生する臭気が低減され、特に、被覆層の溶剤としてN,N-ジメチルホルムアミド等の含窒素原子系溶剤を用いる場合には、非常に大きな臭気低減効果を発現する。

【0037】また、本発明の組成物には、必要に応じ

て、各種基材に対する接着性を向上させるための接着性付与剤、粘着性付与樹脂を添加することができる。接着性付与剤の例としては、各種シランカップリング剤やエポキシ樹脂等が挙げられる。特にエポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤は、組成物の硬化性に及ぼす影響も小さく、接着性の発現にも効果が大きく使いやすい。但し、使用できるシランカップリング剤はこれらに限定されるものではない。また、シランカップリング剤やエポキシ樹脂と併用してこれらの反応触媒を添加することができる。また、粘着性付与樹脂には特に限定はなく、通常、粘着性付与剤として使用されるものを使用できる。具体例としては、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等が挙げられる。なお、これらの使用にあたっては、ヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しなければならない。また、本発明の組成物には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料等を適宜添加してよい。

【0038】また、本発明の組成物には貯蔵安定性を改良する目的で、貯蔵安定性改良剤を使用することができる。この貯蔵安定性改良剤としては、本発明の(B)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤であり、所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンドイカルボキシレート、ジエチルアセチレンドイカルボキシレート、ブチルヒドロキシルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、エチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルマレート、ジアリルマレート、ジエチルマレート、ジエチルマレート、ジメチルマレート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0039】本発明における導電性ローラの製造方法は、特に限定されず、従来公知の各種ローラの成形方法を用いることができる。例えば、中心にSUS製の金属製シャフトを設置した金型に、組成物を押出成形、プレス成形、射出成形、反応射出成形、液状射出成形、注型成形などの各種成形法により成形し、適切な温度および時間で加熱硬化させて導電性シャフトのまわりに導電性ゴム弾性層を形成する。ここで、本発明における導電

性シャフトとしては、中空のスリーブ形状のものも使用することができる。本発明における導電性ローラの製造方法としては、弾性層を形成するための組成物が液状であることから、生産性、加工性の点で液状射出成形が好ましい。この場合、導電性組成物は、半硬化させた後に、別途後硬化させるプロセスを設けて完全硬化させてもよい。

【0040】本発明の組成物は、例えば、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化する。従って、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。本発明の組成物を熱硬化させる温度は、80℃～180℃の範囲内が好ましい。80℃以上になると、急激にヒドロシリル化反応が進行し、短い時間で硬化させることができる。

【0041】次に、本発明における導電性ローラの導電性ゴム弾性層の外側に設けられる被覆層について説明する。

【0042】被覆層の具体的樹脂組成物としては、特に制限はないが、導電特性と耐摩耗性の観点からはウレタン結合を含有し、また柔軟性等の観点からはポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート骨格を有する樹脂を主な組成とするウレタン樹脂組成物からなっていればよく、ウレタン樹脂と、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートとのブレンド樹脂、1分子中にウレタン結合とポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリシロキサンからなる群において選ばれる少なくとも1つの骨格を含有するウレタン樹脂組成物であってもよい。また、被覆層を構成する樹脂組成物には抵抗調整、表面形状の調整あるいは導電性弾性層に対する接着性等の観点から、導電性付与剤、各種フィラーあるいはシランカップリング剤の各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。

【0043】次に、本発明における被覆層の形成方法について説明する。本発明における被覆層の形成方法としては特に制限はないが、導電性ゴム弾性層の上から、被覆層を構成する樹脂組成物をスプレー塗布、ディップ塗布、ロールコート等の方法を用いて所定の厚みに塗布し、所定の温度で乾燥、硬化させることにより、該導電性ゴム弾性層の被覆層を形成することができる。具体的には、上記の被覆層として使用される樹脂を溶剤に溶かして固形分を5～20%にしてスプレーあるいはディッピング塗布する方法が簡便である。使用する溶剤としては用いる被覆層の主成分である樹脂が相溶すれば特に制限はなく、具体的には、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、酢酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン等が例示される。特に、ウレタン樹脂を用いて被覆層を形成する場合、N,N-ジメチルホルムアミドやN,N-ジメチルアセトアミドが相溶性の観点から好ましい。

【0044】この際、被覆層溶液の被膜性を改善するた

めに、レベリング剤等の各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。本発明における導電性ローラは、必要に応じて、導電性ゴム弾性層の外側に単数または複数の被覆層を設けてもよい。本発明の導電性ローラは、具体的には、例えば、電子写真装置用の帯電ローラ、現像ローラ、転写ローラ、中間転写ドラム、給紙ローラ、クリーニングローラ、定着用の加圧ローラ等に好適である。

#### 【0045】

【実施例】以下の実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

臭いの定性評価：作成したローラを3Lの窒素とともに、320mm×400mmのプラスチックバッグに入れて室温で24時間放置したものについて、臭いの有無の定性評価を行い、臭気を感じられないものを○、臭気を感じられるものを×と評価した。

臭いセンサーによる臭い評価：作成したローラを3Lの窒素とともに、320mm×400mmのプラスチックバッグに入れて室温で24時間放置したものについて、臭いセンサーXP-329N（新コスモス電機製）を用いて評価を行った。

（実施例1）（A）成分としてのアリル末端ポリオキシプロピレン（商品名ACX004-N、鐘淵化学工業製）500gに対して、（D）成分としてカーボンブラック#3030B（三菱化学製）70gを3本ロールで混練した混合物に、ついで、（E）成分として、無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体（商品名マリアリムAKM0531、日本油脂製）を5g、（B）成分としてポリオルガノヒドロジェンシロキサン（商品名ACX004-C、鐘淵化学工業製）を33g、（C）成分として、ビス（1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒（白金含有量3wt%、キシレン溶液）を350μL、そして貯蔵安定性改良剤として、ジメチルマレート（170μL）を170μL秤取し、均一混合した。該組成物を真空脱

泡攪拌装置（シーテック（株）製）で90分間脱泡を行ったあと、得られた導電性組成物をローラ成形用金型に射出圧1MPaで注入し、150℃で20分加熱の条件で直径8mmのSUS製のシャフトの周りに厚さ3mm、長さ230mmの半導電性弾性層を設けた半導電性ローラを10本作成した。

【0046】次に作成したローラについて、被覆層を作成する方法について述べる。ポリエーテル系ウレタン樹脂（商品名ハイムレンY237）50gを溶剤（N，N-ジメチルホルムアミド）450gに溶解しディッピング法により塗布し、150℃で60分加熱し、乾燥させた。このようにして作成されたローラについて、前述の臭い評価を行った結果を表1に示した。

（実施例2）実施例1記載の処方について、（E）成分として無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体（商品名マリアリムAFB1521、日本油脂製）を使用し、その添加量を10gとして、あとは同様にローラを作成した。さらに、同じく実施例1記載の方法により被覆層を形成し、得られたローラについて、前述の臭い評価を行った結果を表1に示した。

（実施例3）実施例1記載の処方について、（E）成分として無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体（商品名マリアリムAAB0851、日本油脂製）を使用し、その添加量を10gとして、あとは同様にローラを作成した。さらに、同じく実施例1記載の方法により被覆層を形成し、得られたローラについて、前述の臭い評価を行った結果を表1に示した。

（比較例）実施例1に記載の導電性ローラについて、

（E）成分を添加せずにあとは同様の方法で導電性ローラを添加した。さらに同じく実施例1記載の方法により、被覆層を形成し、得られたローラについて、前述の臭い評価を行った結果を表1に示した。

#### 【0047】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
定性試験	○	○	○	×
臭いセンサー測定値	187	133	191	360

以上を示したように、本発明によれば、導電性ローラの被覆層を形成する際にしばしば発生する臭気を低減することが可能となる。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明により、導電性ローラ製造の際に発生する臭気を効果的に低減できる導電性ローラを提供することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	3 J 1 0 3
F 1 6 C 13/00		F 1 6 C 13/00	B 4 J 0 0 2
			E
G 0 3 G 15/02	1 0 1	G 0 3 G 15/02	1 0 1
15/08	5 0 1	15/08	5 0 1 D
15/16		15/16	
	1 0 3		1 0 3
15/20	1 0 3	15/20	1 0 3
21/10		21/00	3 1 2

F ターム (参考)

2H033 AA31 BB29 BB30 BB31

2H071 BA43 DA06 DA08 DA09 DA12  
DA13 DA22

2H077 AD06 FA13 FA16 FA22 FA27

2H134 GA01 GB01 HA03 HA05 HA17  
HA18 KD05 KD08 KD09 KD12  
KD16 KE02 KH10

2H200 FA13 FA16 FA19 HA02 HB12  
HB43 HB45 HB46 HB47 JA02  
JA23 JA25 JA26 JA27 JC02  
JC13 JC15 JC16 JC17 LC03  
LC04 LC09 MA03 MA11 MA14  
MA17 MA20 MB01 MC01 MC20

3J103 AA02 AA51 BA41 FA15 GA58  
GA60 GA66 GA74 HA12 HA20  
HA41 HA53

4J002 BH013 BH023 CH044 CH05W  
CH054 CM044 CP04X DA036  
DA066 DA117 DD077 DE046  
DE147 DE177 DJ017 EF128  
EG006 EH148 EL138 EL148  
EN136 EV186 EV236 EW017  
EW046 EW067 EX017 FD116  
FD207 GM00 GQ00